

**WEST** [Generate Collection](#) [Print](#)

L3: Entry 2 of 15

File: DWPI

Nov 16, 1992

DERWENT-ACC-NO: 1992-429885

DERWENT-WEEK: 199252

COPYRIGHT 2002 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Prepn. of ceramics wire rod - by extruding through a narrow nozzle surrounded by a larger one to produce combined material of ceramic powder and dispersant

PRIORITY-DATA: 1991JP-0119195 (April 23, 1991)

## PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 04327216 A	November 16, 1992		008	D01F009/10

INT-CL (IPC): D01F 9/08; D01F 9/10; D02J 1/22

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 04327216A

## BASIC-ABSTRACT:

Rod is prep'd. by (i) using a small dia. nozzle with a large dia. nozzle surrounding it, (ii) pressurising from direction at right angles to extending direction, and (iii) heating a wire state moulded product of ceramics raw powder covered with a resin film obtd. by drawing to unify giving a combined material of ceramics raw powder and dispersing medium emerging from the small dia. nozzle. Simultaneously resin liquid from the large dia. nozzle is taken to the sintering temp.

The ceramics raw material powder include Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, zirconia, mullite, SiN, SiC, YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-d</sub> (delta = 0-1). The sintering aid incudes magnesia, calcia, yttria, boron cpd. The average dia. is pref. 0.05-3 microns, more pref. 0.1-0.5 microns. The dispersing medium include water, alcohol, hydrocarbon, halogenised hydrocarbon, ketone, ester and ether. The resin include polyacryl, polyurethane, polyester, PVC, PVA, PE, PEO, polystyrene, polyamide, CMC.

USE/ADVANTAGE - The ceramics wire rod is useful for a metal reinforcing material and ceramics reinforcing material.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-327216

(43)公開日 平成4年(1992)11月16日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 1 F 9/10	Z	7199-3B		
9/08	C	7199-3B		
	A	7199-3B		
9/10	A	7199-3B		
D 0 2 J 1/22	L	7199-3B		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 8 頁)

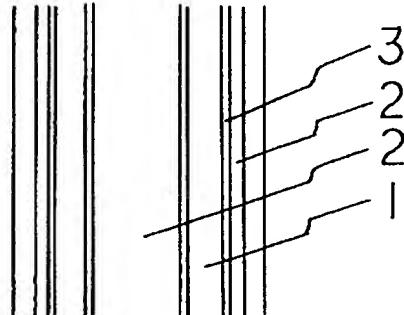
(21)出願番号 特願平3-119195	(71)出願人 591108396 株式会社博文社 広島県広島市中区寺町5丁目23番地
(22)出願日 平成3年(1991)4月23日	(72)発明者 野村 博 広島県広島市中区元川町2-4-18 (72)発明者 野村 ▲ヒデ▼ 広島県広島市中区寺町5丁目23番地 (72)発明者 村川 紀博 山口県宇部市大字西岐波3190番地1 (74)代理人 弁理士 安形 雄三

(54)【発明の名称】セラミックス線材の製造方法

(57)【要約】

【目的】本発明の目的は、耐熱性や高度の優れたセラミックス線材を提供するものであり、本発明の目的は、セラミックス粉末の配合物と非熱溶融性の樹脂を一体に延伸して得た、線状粉末成形体を焼結することにより達成された。

【構成】複数の小径ノズルと複数の小径ノズルの全体を取り巻く大径ノズルを備えた構造のノズルを用い、小径ノズルよりセラミックス原料粉末と分散媒の配合物を、同時に大径ノズルより樹脂液を流出させながら、これらを一体に延伸させ得た樹脂膜で被覆されたセラミックス原料粉末の線状成形体を、焼結温度に加熱する方法である。



1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】複数の小径ノズルと、複数の小径ノズルの全体を取り巻く大径ノズルを備えた構造のノズルを行い、小径ノズルよりセラミックス原料粉末と分散媒との配合物を流出させ、同時に大径ノズルより樹脂液を流出させながら、これらを一体に延伸させて得た、樹脂膜で被覆されたセラミックス原料粉末の線状成形体を、伸長方向の直角方向より加圧し、次に焼結温度に加熱することを特徴とするセラミックス線状焼結体の製造方法。

【請求項2】樹脂膜で被覆されたセラミックス原料粉末の線状成形体において、原料粉末に対する分散媒の組成が、体積比で2/3以下である状態で、伸長方向の直角方向より加圧することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

【請求項3】セラミックス原料粉末と分散媒との組成物を一体に延伸させながら、つづいて樹脂液の硬化処理を行うことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はアルミナ、ジルコニア、ムライト、窒化ケイ素、炭化ケイ素、 $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $0 < \delta < 1$ ) 等のセラミックス原料粉末を線状に成形した後、加熱することによって、セラミックス線状焼結体を製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】線状セラミックスの製造方法として、前駆体線状化法が工業的に実施されており、金属補強材、セラミックス補強材などの用途を期待して、直径10~40μのセラミックス線材が製造されている。この前駆体線状化法とは、中間原料として、粘稠な曳糸性に富む前駆体を製造し、これを溶融紡糸した後、加熱・焼成する方法である。例えば、線状炭化ケイ素は中間原料としてポリカルボシランを製造し、次にこれを溶融紡糸した後、約1300℃の温度で焼成することにより製造されており、線状アルミナはポリアルミニノキサンを溶融紡糸した後、約1100℃の温度で焼成することにより製造されている。また超電導セラミックス線材の製造法として、 $\text{Y}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ 、 $\text{Ba}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{nH}_2\text{O}$ などの化合物を溶液中で加水分解・重締合させて粘稠な曳糸性に富む溶液を合成し、これを紡糸した後、焼成する方法も提案されている。これら前駆体を経る方法では、紡糸の段階では気孔をふくまない線状成形体が得られるが、焼成時の飛散分が多いため、体積収縮率が高く、高密度で欠陥のない線材が得られ難いという欠点がある。また得られた線材の結晶形状は、アモルファス状態であるため、結晶化が進む高温においては、相転移によって生じる歪みが断線を招くといった欠点があり、耐熱性が充分でないという問題点があった。

【0003】一方、セラミックス原料粉末に適当なバインダーを加えた配合物を、細径のノズルより押し出す方法によって線状の粉末成形体とした後、これを加熱・焼成して線状焼結体を製造する方法も提案されている。この方法においては、セラミックス原料粉末は結晶質であり、前駆体法よりも高い温度で加熱・焼成されるため、得られた線状焼結体は高結晶質であり、高い耐熱性が期待できる。

## 【0004】

10 【発明が解決しようとする課題】しかしながら、この押し出し成形法によって線状の粉末成形体を得ようとした場合、粉末充填密度が充分に高い状態で、粉末成形体を得ることが極めて困難といった問題がある。即ち、粉末成形体を加熱・焼成して緻密な焼結体を得るために粉末成形体の粉末充填密度は、少なくとも50v/o 1%以上、好ましくは55v/o 1%以上であることが望ましい。原料粉末とバインダーとの配合物の粘度は、粉末の含有量が多くなるに従って高くなるため、粉末充填密度が高い線状成形体を得るには、高粘度の配合物を高い圧

20 力で押し出す必要がある。また、細いノズルより押し出すためには、より一層の高い圧力を必要とすることになる。このため例えば、粉末充填密度が50v/o 1%で直径が50μの線状成形体を得るために、面圧で約2t/cm<sup>2</sup> もの高圧を要すため、押し出し用ノズルの材質がダイヤモンドであっても、ノズルがセラミックス原料粉末によって磨耗され、粉末成形体の寸法精度が保たれず、頻繁にノズルの交換を要するといった問題がある。

また一方、近年 $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $0 < \delta < 1$ 、LnはY、La、Sc、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luから選ばれた少なくとも一種の元素) の酸化物が高い超電導遷移温度を有することが見出されて以来、このようなセラミックスを超電導マグネットコイルや電力輸送用ケーブルに用いることを目的として、屈曲可能な可撓性を持たせるべく、直径が100μ以下、好ましくは50μ以下に線材化する試みが鋭意検討されている。代表的な製造方法は、これらセラミックス超電導物質の原料粉末を銀パイプに充填し、次にダイス伸線加工を施して所望の直径に縮径した後、原料粉末が焼結するに必要な温度に、加熱・焼成

30 40 する方法である。しかしながらこの方法においても、セラミックス原料粉末を均一で高密度に成形することは極めて難しく、このため焼結体の密度が低くなり、優れた超電導特性が得られないという問題があり、また粉末成形体の密度が不均一なため、焼結して緻密化する際の寸法の変化が不均一となり、これが断線の原因になるという問題がある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】このような問題を解決する方法が、本発明で提案する方法であり、本発明は、高

50 密度で高強度な線状セラミックス焼結体を得るために

は、セラミックス原料粉末の線状成形体を、欠陥の発生を極力抑えて、緻密に成形することが、最重要課題であるとの技術思想に基づくものである。

【0006】即ち、本発明は焼成により焼結体を生成するように配合されたセラミックス原料粉末を、あらかじめ分散媒に分散させたスラリー状の配合物とし、この配合物と樹脂液とを、複数の小径ノズルと、複数の小径ノズルを取り巻く大径ノズルを備えた構造のノズルを用いて、小径ノズルより配合物を流出させ、同時に大径ノズルより樹脂液を流出させながら、これらを一体に延伸させて得た、樹脂膜で被覆されたセラミックス原料粉末の線状成形体を、伸長方向の直角方向より加圧し、次に焼結体を生成する温度に加熱することを特徴とするセラミックス線状焼結体の製造方法であって、更に、樹脂膜で被覆されたセラミックス原料粉末の、原料粉末に対する分散媒との組成比を、体積割合で2/3以下とした後に伸長方向の直角方向より加圧することを特徴とする方法であり、更にまた、セラミックス原料粉末と分散媒との配合物を一体に延伸させながら、つづいて樹脂液の硬化処理を行うことを特徴とする連続的セラミックス線状焼結体の製造方法である。

【0007】以下本発明を詳細に説明する。

【0008】本発明ではまずアルミナ、ジルコニア、ムライト、窒化ケイ素、炭化ケイ素、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $0 < \delta < 1$ ) 等のセラミックス原料粉末に、必要により加熱・焼成によって焼結体を生成するための焼結助剤を添加する。焼結助剤の例としては、アルミナ、ジルコニアではマグネシア、カルシア、イットリアなどがあり、これらを原料粉末100重量部に対して、0.05~1.5重量部添加する。窒化ケイ素ではマグネシア、カルシア、アルミナ、イットリアなどがあり、これらを原料粉末100重量部に対して、1~8重量部添加する。炭化ケイ素では単体ホウ素、炭化ホウ素、ホウ化チタンなどのホウ素化合物を原料粉末100重量部に対して0.2~2重量部と、炭素を0.5~5重量部添加する。これらアルミナ、ジルコニア、窒化ケイ素、炭化ケイ素などは焼結助剤を添加することによって、緻密な焼結体の製造が可能となる。ここで、これら原料粉末の平均粒子径は焼結性、成形性の面から0.05~3μが好しく、より好ましくは0.1~0.5μである。次に、必要により焼結助剤を添加した原料粉末に、流動性を付与する目的で、分散媒を混合する。分散媒としては水あるいはメタノール、エタノール、ブタノール、プロパンノールなどのアルコール類、トルエン、キシレン、ベンゼン、スチレン、シクロヘキサンなどの炭化水素類、塩化メチル、クロロホルム、トリクロロエチレンなどのハロゲン化炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン、ベンタノンなどのケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル、などのエステル類、ジエチルエーテル、ジオキサン、トリオキサン、フランなどのエーテル類などが使用

できる。

【0009】原料粉末とこれら分散媒の混合は、攪拌機、ポールミル等が使用できる。原料粉末と分散媒の混合割合は、配合物中の原料粉末の体積割合で、10~55v/o 1%が好ましく、より好ましくは20~50v/o 1%である。

【0010】本発明で使用する樹脂液には曳糸性が高く、延伸が可能な液状の状態から、固化して伸縮性のある状態に変化する性質が必要であり、例えば溶媒に溶けた状態では液状で、溶媒が揮発すれば固化する性質の樹脂や、化学反応によって液状から固体に変化する性質の樹脂や、200°C付近の高温の状態では溶融した液状であるが、室温付近に冷却すると固化する性質の樹脂などが使用可能である。

【0011】このような性質を有する樹脂液には、ポリアクリル、ポリウレタン、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリエチレン、ポリエチレンオキサイド、ポリスチレン、ポリアミド、カルボキシメチルセルロースなどのポリマー、あるいはこれらのコーポリマーが、トルエン、アセトン、キシレン、メチルイソブチルケトン、ジメチルホルムアミド、ブタノール、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、水などより選択された溶剤に分散された、溶剤型の樹脂液がある。これらの樹脂液は、溶剤が揮発することによって、被膜を形成する性質を有する。また湿気硬化型、紫外線硬化型、二液硬化型などの化学反応によって、液状から固化する性質を有するポリウレタン系樹脂液、エポキシ系樹脂液などの反応硬化型樹脂液も、好適に使用可能であり、更にポリエチレン、ポリエチレンフタレート、ポリアクリル、ポリウレタン、ポリビニルアルコール、ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、セルロースアセテート、ポリプロピレン、ポリフルオロカーボン、ポリクロルブレン、セルロースアセテートなど、あるいはこれらのコーポリマーなどの熱可塑性の樹脂を高温の溶融状態で使用することも可能である。

【0012】次に本発明では、第1、2図に示したような、複数の小径ノズルと、複数の小径ノズルの全体を取り巻く大径ノズルを備えた構造のノズルを用い、小径ノズルより原料粉末のスラリー状の配合物を流出させ、同時に大径ノズルより樹脂液を流出させながら、これらを一体に延伸して所望の径に縮径する。即ち曳糸性の高い樹脂液で包んだ状態であれば、セラミックス原料粉末の配合物には曳糸性が高くななくても、配合物は樹脂液に包まれた状態で一体に延伸が可能となる。

【0013】延伸倍率、即ち小径ノズル流出部でのこれらの配合物の流速に対する、延伸して引き取る速度は、すくなくとも3倍以上、好ましくは20~2000倍として、セラミックス原料粉末と分散媒との配合物を、ノズル内径の1/5~1/50の径に細線化させる。

率を把握した上で、線状粉末未成形体の所望の径によって選定すればよい。本発明者らの実験的知見上、先に例示した樹脂液を用いてセラミックス原料粉末と分散媒との配合物を一体に延伸すれば、配合物は断線することなく、100倍以上の延伸が可能であり、例えば100倍に延伸すれば1/10に縮径されるため、線状粉末未成形体の所望の径が100μであれば、小径ノズルの内径を1mmとすればよい。

【0015】また同様に、配合物を取り巻く樹脂液も、延伸によって縮径するが、本発明者らの実験的知見上、延伸した後の状態で、樹脂液の厚みは5μ以上、好ましくは10μ～1mmが適切であり、延伸倍率を考慮して樹脂液が流出する大径ノズル内径と内側ノズル外径との間隙を適切に設定すればよい。また配合物の出口と、樹脂液出口との隔壁（符号の3）の厚さは、本発明者らの実験的知見上5mm以下、好ましくは1mm以下としたほうが、配合物を取り巻く樹脂液の厚みが均一になり易い。

【0016】このようにして得られた、セラミックス原料粉末の配合物の周囲を、樹脂液が取り巻いた状態の線状成形体を、樹脂液を固化させて樹脂膜とした後に、即ち樹脂液が溶剤型であれば、溶剤を飛散させ、樹脂液が反応硬化型であれば、反応硬化させた後に、線状成形体の伸長方向の直角方向より加圧する。

【0017】なお等方加圧の段階では、原料粉末に対する分散媒の組成が、体積比即ち、原料粉末の体積で分散媒の体積を割った値が、2/3以下になるまで、分散媒が揮散していることが望ましい。この理由は、この体積比が2/3を超えた状態ではこれらの配合物は未だ流動性を有することがあるため、等方加圧の際に配合物が伸長方向に流動することがあるが、2/3以下となつていれば粉末未成形体が流動することなく、等方加圧によって圧密化されるといった、本発明者らの実験的知見に基づくものである。ここで原料粉末と分散媒との体積は、それぞれの重量を比重で割って得られることは、言うまでもない。

【0018】上記の各種の樹脂液のうち、溶剤を含んだ樹脂液は、樹脂液中の溶剤が揮発すると同時に、配合物中の分散媒も一部揮発するため、樹脂液が固化した段階では、配合物中の分散媒の含有量は、概ね上記の範囲に収まるが、分散媒の揮発が不足の場合は、室温で数時間の放置をするか、若干の加熱を行えばよい。

【0019】線状粉末未成形体を加圧する方法としては、図3に示したような二次元ラバーブレスが適切である。この方式は、圧力媒体槽に高圧の圧力媒体を送り込んで、加圧ゴム型及び成形ゴム型を二方向より等方に変形させ、これによって成形ゴム型が囲む円筒状の空間が縮径して、この空間部に装入した物が、二方向より等方に加圧される方式である。ここで、線状粉末未成形体の樹脂膜に付加する圧力は、少なくとも1Kg/cm<sup>2</sup>以

上、好ましくは500Kg/cm<sup>2</sup>以上である。

【0020】なお配合物と樹脂液を、延伸させながらつづいて加熱、紫外線照射、あるいは溶剤系の樹脂液であれば溶剤は溶かすが、樹脂は溶かさない液を通過させて溶剤を抽出する等の操作で樹脂液を連続的に硬化処理する操作は、工程を簡略化する面で工業的に有利であり、この操作を連続化すれば、更に等方加圧の操作までも連続化が可能になる。

【0021】このように、複数の小径ノズルと、複数の小径ノズルの全体を取り巻く構造のノズルを用いて、樹脂液で被覆されたセラミックス原料粉末の線状成形体を得、樹脂液を固化して樹脂膜とした後に、この樹脂膜を加圧して、線状粉末未成形体を緻密化させる。しかる後、本発明では線状粉末未成形体を加熱・焼成することによって、線状セラミックス焼結体を得る。

【0022】ここで加熱・焼成工程における加熱温度、加熱時間、雰囲気はセラミックス原料粉末によって、適宜選定される。窒化ケイ素では加熱温度1800～1900℃、加熱時間10～25分間、雰囲気は5～15気圧の窒素雰囲気が好ましく、炭化ケイ素では1950～2100℃、10～40分間、真空もしくは1気圧以下の不活性ガス雰囲気が好ましい。また、ジルコニアでは1500～1600℃、10～40分間、真空もしくは大気中が好ましく、アルミナでは1500～1900℃、30～60分間、水素雰囲気もしくは大気中が好ましい。更に、YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> (0<δ<1)などの超電導セラミックスにおいては、900～1100℃、30分間～10時間、大気中もしくは酸素雰囲気中が好ましい。なお、線状粉末未成形体の成形助剤や被覆用の樹脂は、前記に例示したもの用いれば、これらは上記の加熱・焼成温度域においては、殆どが蒸発、熱分解によって飛散するため、線状焼結体に残存して物性に影響を及ぼすことは極めて稀であるが、これら成形助剤や被覆用の樹脂が加熱されて生成する、微量の炭素の存在を避ける必要があれば、上記の加熱・焼成工程の前に、大気中にて500～700℃、1～20分間の加熱処理を行うことで、燃焼除去すればよい。

【0023】

【作用】本発明は、セラミックス原料粉末を加熱・焼成してセラミックス線状焼結体を製造する方法において、従来法では線状粉末未成形体の密度が充分に高くならず、また欠陥の発生を充分に抑えられないために、線状焼結体の密度も充分に高くならず、断線が生じ易いといった問題を、解決したものである。

【0024】本発明の特徴は、複数の小径ノズルと、複数の小径ノズルの全体を取り巻く大径ノズルを備えた構造のノズルを用い、小径ノズルよりセラミックス原料粉末と分散媒とのスラリー状の配合物を流出させ、同時に大径ノズルより樹脂液を流出させて、これらを一体に延伸させて得た、樹脂膜で被覆されたセラミックス原料粉

末の線状成形体を、伸長方向の直角方向より加圧して、粉末充填密度を高める点にある。ここで大径ノズルより流出する樹脂液の役割は、配合物の曳糸性を高めて、延伸中に断線することなく、小径ノズル径よりも縮径させた配合物の線状成形体を得ることにある。即ち、配合物は粉末粒子が断線の原因として作用するために、そもそも延伸によって細線化することが極めて難しい性質のものであるが、曳糸性の高い樹脂液で配合物を包んだ状態で延伸させることによって、全体として曳糸性の高い状態で、配合物が断線せずに、縮径しながら延伸することが可能になるのである。また樹脂液を硬化させた樹脂膜は、等方加圧操作においては、保護膜の役割を担い、線状粉末成形体を著しく欠陥を抑えた状態に圧密化させることができ、可能になるのである。即ち、本発明の特徴である、配合物と樹脂液を同時にノズルより流出させることによって、細線化することが極めて難しい性質の配合物を、細線化することが可能になり、また線状粉末成形体の粉末充填密度が充分でなくても、後の操作で樹脂膜の表面を等方的に加圧するために、欠陥を著しく抑えた状態で圧密化した粉末成形体を得ることが可能になるのである。

## 【0025】

## 【実施例】

## 実施例1

原料粉末として結晶形が $\alpha$ 型で、平均粒子径が0.35μのアルミナ粉末を用い、これの100重量部に対して、焼結助剤として、平均粒子径が0.30μのマグネシア粉末を0.5重量部加えて、ボールミルを用いて10時間混合した後、分散媒として水を27重量部加えて、更にボールミルを用いて20時間混合した。得られた配合物の粘度は9.5ボイズで、配合物中の粉末含有量は48%であった。

【0026】次に図1、2に示した6本の小径ノズルと、これらの全体を取り巻く大径ノズルを備えた構造のノズル（小径ノズル内径1mm、小径ノズル径1.5mm、大径ノズル内径6.0mm）を用い、小径ノズルより配合物を20Kg/cm<sup>2</sup>の面圧で流出させ、同時に大径ノズルよりポリウレタン系の樹脂液（粘度250ボイズ、トルエン30wt%、樹脂分70wt%）を55Kg/cm<sup>2</sup>の面圧で流出させ、これらを500倍の延伸倍率で引き取りながら、ノズルの出口より20cmから3mの200℃に加熱された空間を通過させて樹脂液を硬化させ、つづいてこれを巻き取ることによって、樹脂に内包された状態で、6本の線状粉末成形体を連続的に得た。得られた線状粉末成形体の直径は平均で46μで、樹脂の断面は円形であり、その外径は190μであった。また原料粉末に対する水の組成は体積比で0.32であった。

【0027】次にこの線状粉末成形体を50cmの長さに切り取り、これを図3に示した二次元ラバープレス機

の内径5mmの加圧部に装入して、伸長方向の直角方向より2t/cm<sup>2</sup>の圧力を付加した。加圧後の線状粉末成形体は、直径が40μに縮径していた。

【0028】次にこの線状粉末成形体を、大気中で1600℃に2時間加熱して6本のアルミナの線状焼結体を得た。得られた線状焼結体には断線はなく、直径は平均で35μ、長さは43cmであった。密度は3.85g/cm<sup>3</sup>で、これは理論密度の96.9%に相当する。引張強度は1本につき10点、計70点の平均で122Kg/mm<sup>2</sup>、標準偏差は7.2Kg/mm<sup>2</sup>であった。

## 【0029】比較例1

実施例1で用いたと同じ構造のノズルを用い、この大径ノズルからは樹脂液を流出させずに、小径ノズルより、実施例1で用いたアルミナ質の配合物を、実施例1と全く同様にして20Kg/cm<sup>2</sup>の面圧で流出させたが、配合物は約3mm径の液滴となり延伸が不可能であった。

## 【0030】比較例2

実施例1で得た樹脂膜で被覆された6本の線状粉末成形体を、50cmの長さに切り取り、これを等方加圧の処理を行わずに、実施例1と同様にして、大気中で1600℃に2時間加熱してアルミナの線状焼結体を得た。得られた線状焼結体は14箇所に断線が生じており、直径は平均で38μ、長さは44cmであった。密度は3.22g/cm<sup>3</sup>で、これは理論密度の81.1%に相当する。引張強度は1本につき10点、計60点の平均で48Kg/mm<sup>2</sup>、標準偏差は11.8Kg/mm<sup>2</sup>であった。

【0031】実施例1と比較例1との比較より、樹脂液を配合物と一緒に流出させなければ、配合物は線状に成形されないことが分かる。また実施例1と比較例2との比較より、線状粉末成形体を等方加圧することが、線状焼結体の密度を高め、断線を生じにくくし、引張強度を高めるに、顕著な効果を奏することが分かる。

## 【0032】実施例2

原料粉末として、結晶形が $\beta$ 型で、平均粒子径が0.23μの炭化ケイ素粉末を用い、これの100重量部に対して、焼結助剤として平均粒子径が0.36μの炭化ホウ素粉末を0.5重量部及び平均粒子径が0.05μの炭素粉末を2重量部加えて、ボールミルを用いて10時間混合した後、分散媒として水を38重量部加えて、更にボールミルを用いて20時間混合した。得られた配合物の粘度は120ボイズで、配合物中の粉末含有量は45%であった。

【0033】次に実施例1で用いたと同じ構造のノズルを用い、小径ノズルより配合物を25Kg/cm<sup>2</sup>の面圧で流出させ、同時に大径ノズルより実施例1で用いたと同じポリウレタン系の樹脂液を60Kg/cm<sup>2</sup>の面圧で流出させ、これらを500倍の延伸倍率で引き取りながら、200℃に加熱された、ノズルの下部より20

9

c mから3mの空間を落下させることによって樹脂液を硬化させ、つづいてこれを巻き取ることによって、樹脂に内包された状態で6本の線状粉末成形体を連続的に得た。得られた線状粉末成形体の直径は34μで、樹脂の断面は円形であり、その外径は195μであった。また原料粉末に対する水の組成は体積比で0.35であった。次にこの線状粉末成形体を50cmの長さに切り取り、実施例1と同様にして伸長方向の直角方向より2t/cm<sup>2</sup>の圧力を付加した。加圧後の線状粉末成形体は、直径が29μに縮径していた。

【0034】次にこの線状粉末成形体を、1気圧のアルゴン雰囲気中で2050℃に30分間加熱して6本の炭化ケイ素の線状焼結体を得た。得られた線状焼結体にはいずれも断線はなく、直径は平均で24μ、長さは43cmであった。密度は3.17g/cm<sup>3</sup>で、これは理論密度の98.8%に相当する。引張強度は1本につき10点、計60点の平均で231Kg/mm<sup>2</sup>、標準偏差は10.4Kg/mm<sup>2</sup>であった。

#### 【0035】実施例3

原料粉末として、実施例2で用いたと同じ炭化ケイ素粉末100重量部と、炭化ホウ素粉末0.5重量部及び炭素粉末2重量部加えて、ポールミルを用いて10時間混合した後、分散媒としてトルエンを30重量部加えて、更にポールミルを用いて20時間混合した。得られた配合物の粘度は140ポイズで、配合物中の粉末含有量は47vo1%であった。

【0036】次に実施例1で用いたと同じ二重構造のノズルを用い、小径ノズルより配合物を35Kg/cm<sup>2</sup>の面圧で流出させ、同時に大径ノズルより重合度1000のポリビニルアルコールの20wt%水溶液(粘度155ポイズ)を20Kg/cm<sup>2</sup>の面圧で流出させ、これらを1000倍の延伸倍率で引き取りながら、図4に示したように、ノズルの下部50cm液面を位置させた、長さ3mのエタノールを凝固剤とした凝固浴を通過させてポリビニルアルコール水溶液を硬化させ、つづいてこれを巻き取ることによって、樹脂に内包された状態で、6本の線状粉末成形体を連続的に得た。得られた線状粉末成形体の直径は28μで、樹脂の断面は円形であり、その外径は110μであった。また原料粉末に対するトルエンの組成は体積比で1.0であった。

【0037】次にこの線状粉末成形体を50cmの長さに切り取り、50℃にて30分間加熱して原料粉末に対するトルエンの組成は体積比で0.45した状態で、実施例1と同様にして伸長方向の直角方向より2t/cm<sup>2</sup>の圧力を付加した。加圧後の線状粉末成形体は、直径が25μに縮径していた。

【0038】次にこの線状粉末成形体を、1気圧のアルゴン雰囲気中で2050℃に30分間加熱して6本の炭化ケイ素の線状焼結体を得た。得られた線状焼結体には断線はなく、直径は平均で21μ、長さは43cmであ

50

10

った。密度は3.14g/cm<sup>3</sup>で、これは理論密度の97.8%に相当する。引張強度は1本につき10点、計60点の平均で204Kg/mm<sup>2</sup>、標準偏差は10.6Kg/mm<sup>2</sup>であった。

#### 【0039】参考例1

実施例3で得られた、原料粉末に対するトルエンの組成が体積比で0.95の6本の線状粉末成形体を、トルエンを揮発させずにそのまま実施例3と同様にして、伸長方向の直角方向より2t/cm<sup>2</sup>の圧力を付加した。加圧後の線状粉末成形体の状態として、配合物の約35%が中空状の被覆した樹脂の両端部より流出しており、直径は平均で14μに縮径していた。

【0040】次にこの線状粉末成形体を、実施例3と全く同様にして、炭化ケイ素の線状焼結体を得た。得られた線状焼結体には断線はなく、直径は平均で12μ、長さは43cmであった。密度は3.16g/cm<sup>3</sup>で、これは理論密度の98.4%に相当する。引張強度は60点の平均で194Kg/mm<sup>2</sup>、標準偏差は14.9Kg/mm<sup>2</sup>であった。

#### 【0041】実施例4

原料粉末として、結晶形がα型で、平均粒子径が0.43μの窒化ケイ素粉末を用い、これの100重量部に対して、焼結助剤として平均粒子径が0.21μのアルミニウム粉末2重量部及び平均粒子径が0.46μのイットリア粉末4重量部を加えて、ポールミルを用いて10時間混合した後、分散媒としてキシレンを25重量部加えて、更にポールミルを用いて20時間混合した。得られた配合物の粘度は210ポイズで、配合物中の粉末含有量は51vo1%であった。

【0042】次に実施例1で用いたと同じ構造のノズルを用い、小径ノズルより配合物を90Kg/cm<sup>2</sup>の面圧で流出させ、同時に大径ノズルより実施例3で用いたと同じポリビニルアルコールの20wt%水溶液を20Kg/cm<sup>2</sup>の面圧で流出させ、これらを1000倍の延伸倍率で引き取りながら、実施例3と同様にしてノズルの下部50cm液面を位置させた、長さ3mのアセトンを凝固剤とした凝固浴を通過させてポリビニルアルコール水溶液を硬化させ、つづいてこれを巻き取ることによって、樹脂に内包された状態で、6本の線状粉末成形体を連続的に得た。得られた線状粉末成形体の直径は27μで、樹脂の断面は円形であり、その外径は110μであった。また原料粉末に対するキシレンの組成は体積比で0.90であった。

【0043】次にこの線状粉末成形体を50cmの長さに切り取り、50℃にて30分間加熱して窒化ケイ素粉末に対するキシレンの組成を体積比で0.50とした状態で、実施例1と同様にして伸長方向の直角方向より2t/cm<sup>2</sup>の圧力を付加した。加圧後の線状粉末成形体は、直径が25μに縮径していた。

【0044】次にこの線状粉末成形体を、大気中で60

11

0°Cに加熱して樹脂膜を燃焼除去した後、 $9 \text{ Kg/cm}^2$  の窒素ガス雰囲気中で 1900°Cにて 30 分間加熱して、6 本の空化ケイ素の線状焼結体を得た。得られた線状焼結体にはいずれも断線はなく、直径は平均で 20 μ、長さは 43 cm であった。密度は  $3.12 \text{ g/cm}^3$  で、これは理論密度の 97.8% に相当する。引張強度は 1 本につき 10 点、計 60 点の平均で  $18.9 \text{ Kg/mm}^2$ 、標準偏差は  $9.1 \text{ Kg/mm}^2$  であった。

## 実施例 5

原料粉末として、平均粒子径が  $0.65 \mu$  の  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  の組成の超電導粉末を用い、これの 100 重量部に対して、分散媒としてシクロヘキサンを 20 重量部加えて、ポールミルを用いて 20 時間混合した。得られた配合物の粘度は 75 ポイズで、配合物中の粉末含有量は 40 v/o 1 % であった。

【0045】次に実施例 1 で用いたと同じ構造のノズルを用い、小径ノズルより配合物を  $10 \text{ Kg/cm}^2$  の面圧で流出させ、同時に大径ノズルよりエボキシ樹脂（粘度 80 ポイズ、キシレン 15 wt %、エチルセルソルブ 15 wt %、樹脂分 70 wt %）を  $15 \text{ Kg/cm}^2$  の面圧で流出させ、これらを 700 倍の延伸倍率で引き取りながら、250°Cに加熱された、ノズルの出口より 20 cm から 3 m の空間を通過させて樹脂液を硬化させ、つづいてこれを巻き取ることによって、樹脂に内包された状態で、6 本の線状粉末成形体を連続的に得た。得られた線状粉末成形体の直径は平均で 46 μ で、樹脂の断面は円形であり、その外径は 210 μ であった。また原料粉末に対するシクロヘキサンの組成は体積比で 0.25 であった。

【0046】次にこの線状粉末成形体を 50 cm の長さに切り取り、実施例 1 と同様にして伸長方向の直角方向より  $2 \text{ t/cm}^2$  の圧力を付加した。加圧後の線状粉末成形体は、直径が 42 μ に縮径していた。

【0047】次にこの線状粉末成形体を、大気中で 1000°C に 2 時間加熱して、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  の組成の 6 本の超電導線状焼結体を得た。得られた線状焼結体にはいずれも断線はなく、直径は平均で 35 μ、長さは 42 cm であり、焼結体の断面組織から密度を求めたところ 98% であった。

## 【0048】

【発明の効果】以上説明したように本発明は、所望とす

12

る線状粉末成形体の径よりも、大きい径のノズルを用い、しかも粉末充填密度の低いスラリー状の配合物流出させるため、押し出し成形法で問題とされてきた、粉末充填密度が高く、細径の線状粉末成形体を得るためにノズルが著しく磨耗するといった問題がない。また超電導セラミックスの線材化法で用いられてきた、高価な銀パイプを使用する必要もない。

【0049】本発明は、セラミックス原料粉末を加熱・焼成する方法であるので、本発明によって得られるアルミニナ、ジルコニア、ムライト、窒化ケイ素、炭化ケイ素等の線状焼結体は高結晶質であり、従って高い耐熱性を有し、更に欠陥が著しく少ないと、高い強度を有する。

【0050】また  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $0 < \delta < 1$ ) 等の超電導セラミックスにおいても、欠陥の著しく少ない線材の提供が可能である。

## 【図面の簡単な説明】

【図 1】複数の小径ノズルと、大径ノズルを備えたノズルの縦断面図である。

【図 2】複数の小径ノズルと、大径ノズルを備えたノズルの横断面図である。

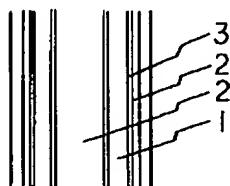
【図 3】円筒形状の二次元ラバーブレス機の縦断面図である。

【図 4】実施例 3、4 での実施態様を示す模式図である。

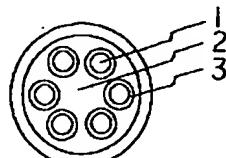
## 【符号の説明】

- 1 スラリー流出ノズル
- 2 樹脂液流出ノズル
- 3 ノズル隔壁
- 4 圧力容器
- 5 加圧ゴム型
- 6 成形ゴム型
- 7 圧力媒体槽
- 8 圧力媒体用ノズル
- 9 加圧部
- 10 ノズル
- 11 線状粉末成形体
- 12 凝固液
- 13 凝固浴
- 14 巻き取り機

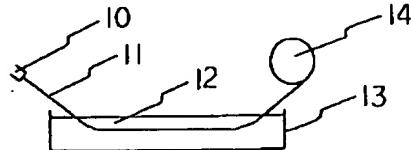
【図 1】



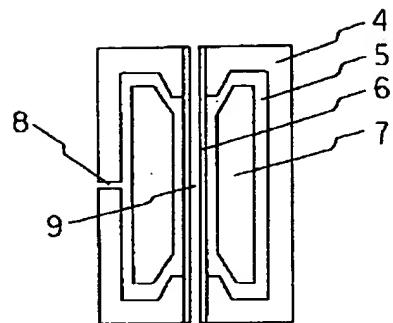
【図 2】



【図 4】



【図3】



L1 ANSWER 1 OF 1 HCA COPYRIGHT 2003 ACS

AN 118:239381 HCA

TI Manufacture of ceramic wires

IN Nomura, Hiroshi; Nomura, Hide; Murakawa, Norihiro

PA Hakubunsha K. K., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 8 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

IC ICM D01F009-10

ICS D01F009-08; D02J001-22

CC 57-2 (Ceramics)

Section cross-reference(s): 38, 76

FAN.CNT 1

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
------------	------	------	-----------------	------

<u>PI JP 04327216</u>	A2	19921116	JP 1991-119195	19910423 <--
-----------------------	----	----------	----------------	--------------

PRAI JP 1991-119195	19910423
---------------------	----------

AB The wires are prepared by supplying a mixture of powdered ceramics and a dispersing agent to a nozzle having multiple small-diameter orifices, simultaneously supplying a liquid thermosetting resin to large-diameter orifices surrounding the small nozzles, drawing a resin-clad strips from the nozzles, stretching the strip, pressing the stretched strip in a direction perpendicular to the stretching direction, and sintering.

ST thermosetting resin ceramic powder wire; superconductor wire thermosetting resin

IT Ceramic materials and wares

Superconductors

(wires, manufacture of, thermosetting resin cladding in)

IT Coating process

(powder, of green extruded ceramic, with epoxy resin, in ceramic wire manufacture)

IT 1309-48-4, Magnesia, uses 1314-36-9, Yttria, uses 7440-44-0, Carbon, uses 12069-32-8, Boron carbide (B4C)

RL: USES (Uses)

(ceramic wires containing, manufacture of, thermosetting resin cladding in)

IT 9002-89-5, Poly(vinyl alcohol)

RL: USES (Uses)

(coating with, in ceramic wire manufacture)

IT 1344-28-1P, Alumina, preparation 110602-48-7P, Barium copper yttrium oxide (Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>YO<sub>6.6</sub>) 409-21-2P, Silicon carbide (SiC), uses

12033-89-5P, Silicon nitride (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), uses

RL: PREP (Preparation)

(wires, manufacture of, thermosetting resin cladding in)

[0011]

Liquid resins having these properties include polymers such as polyacryl (*sic.*), polyurethane, polyester, polyvinylchloride, vinyl acetate, polyvinyl alcohol, polyethylene, polyethylene oxide, polystyrene, polyamide, carboxymethylcellulose. There are also solvent type liquid resins in which these copolymers are dispersed into solvents which are selected from toluene, acetone, xylene, methyl isobutyl ketone, dimethyl formamide, butanol, tetrahydrofuran, ethyl acetate, and water. These liquid resins have the characteristics to form films as their solvents evaporate. Also used appropriately for this purpose are reaction hardening type liquid resins that harden by chemical reactions. These include a temperature hardening type, an ultraviolet ray hardening type, and a binary liquid hardening type. Also possible to use are thermoplastic resins at a high temperature melt condition. These include polyethylene, polyethylene-phthalate, polyacryl (*sic.*), polyurethane, polyvinyl alcohol, polyamide, polyvinyl chloride, polyvinylidene, cellulose acetate, polypropylene, polyfluorocarbon, polychloroprene, and cellulose acetate, or their copolymers.